

## ⑫特許公報(B2)

昭54-28178

⑪Int.Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑤日本分類

庁内整理番号 ②④公告 昭和54年(1979)9月14日

C 09 J 3/14  
C 08 F 220/1024(5)B 515  
26(3)C 162

6613-4J

発明の数 1

(全 9 頁)

1

2

## ⑭速硬化性アクリル系接着剤

⑮特 願 昭51-76718

⑯出 願 昭51(1976)6月29日

公 開 昭53-2543

⑰昭53(1978)1月11日

⑱発 明 者 岸郁二

町田市旭町3の5の1電気化学工業株式会社中央研究所内

同 中野辰夫

同所

同 岡井洋

同所

⑲出 願 人 電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1の4の1

## ⑳特許請求の範囲

1 A) ブタジエンとアクリロニトリルとの共重合エラストマー、及び又はブタジエンとアクリロニトリル及び5%以下の官能性モノマーとの共重合エラストマー、ブタジエンとアクリロニトリル、スチン及びメタアクリル酸エステル的一种以上とのモノマーからなるグラフト共重合体からなる群から選ばれたポリマー又はエラストマー 5~30重量%。

B) 2-ヒドロキシエチルメタクリレート、及び、又は2-ヒドロキシプロピルメタクリレートを不飽和二重結合を含む化合物の全量に対して 30~80重量%。

C) 炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを不飽和二重結合を含む化合物の全量に対して 20~70重量%。

D) ハイドロパーオキサイドを使用する不飽和二重結合を含む化合物の全量に対して0.1~10重量%。

以上のA, B, C, Dを必須成分として含み、必要であればパラフィンワックスを加え、上記重合開始剤の還元成分の存在下で室温で空気に接触

している部分を含めて硬化する速硬化性アクリル系接着剤組成物。

## 発明の詳細な説明

本発明は、空気に接していても迅速に硬化し、且つ高い衝撃強度を有する改善された接着剤組成物に関する。

さらに本発明の組成物によれば、接着剤取扱上の吸入毒性を減少させる事が出来、木材や金属との接着力を増大させ、しかも取扱可能な強度発現に至る時間は数分ないしは数10分である。

従来、アクリル系モノマーを使用する接着剤については、ポリアクリルモノマー及び嫌気性モノマーを使用した嫌気性接着剤が知られている。

空気中の酸素によつて重合禁止作用を受け易いモノマーを使用した嫌気性接着剤は、接着剤中に重合開始剤としてパーオキサイド等を添加してにおいても空気中の酸素により禁止作用を受け常温における貯蔵が可能である。

嫌気性接着剤は被着材である金属と接着させ、接着させる材料間で空気を遮断する事により硬化させるか、或いは、硬化促進剤を塗布した接着面と接触する事により硬化させる、いずれの場合も空気に触れる接着剤のハミ出し部分は硬化しないため接着後ハミ出し部分を溶剤などで拭きとる等の面倒な作業が必要であり、この操作をしない場合には手や衣服に付着したり、ホコリが付着したり或は異臭がする等、製品外観上或は環境衛生上に支障を生じる。

又被着材によつては空気に触れ易い場合、例えば接着間隙が広い場合、紙や布、或は木材の断面、さらにはスポンジ等の発泡材料等の接着の場合には硬化しないか、或は著しく接着強度が低下し接着不良を生じるなどの致命的な欠点を有するため、著しく被着材の範囲が限定される不利を有する。次に嫌気性が強くないアクリルエステルモノマーと必要な衝撃強度を得るためにエラストマーとを組合せた接着剤も知られている。ポリクロロブ

3

レン系接着剤では米国特許第 2,981,650 号の場合、ポリクロロブレンと不飽和二重結合を含む液状モノマーとレドックス触媒の還元成分を加えた溶液を使用前にレドックス触媒の酸化成分と混合する事により硬化させる。米国特許第

3,333,025 号の場合、ポリクロロブレン等の存在下で不飽和二重結合を含む液状モノマー部分重合させたシロツブにレドックス触媒の還元成分を加えた系に、使用直前に過酸化物を加えて硬化させる。

以上の組成物の場合、しかし、接着剤が硬化する迄には長時間を要し、一般に一日後の強度を測定している。

接着硬化速度を早め、接着の作業性を向上する事は近年増々要求され、これは同時に長時間硬化しない場合の蒸発成分による異臭、環境の汚染を防ぐためと、又自動化ラインに適合するためには欠くべからざる因子となつて来ている。

接着速度を上昇させる目的のために、米国特許第 3,725,504 号に見られる如く、ポリクロロブレンービニルモノマー系にメタクリル酸を加える事が知られているが、この場合ポリクロロブレンービニルモノマー部分重合物のために衝撃強度が低い。又、米国特許第 3,832,274 号記載の発明によればポリクロロブレンではなく、ブタジエンを含むエラストマーとメタクリル酸エステル系モノマーと、メタクリル酸及びレドックス触媒の還元成分とからなる接着剤組成物を過酸化物と接触させて硬化させる速硬化性接着剤が知られている。

しかし、嫌気性が強くないメタクリル系モノマーを主体とした接着剤は、モノマー溶液にレドックス触媒の酸化成分である過酸化物を加える事は、接着剤の貯蔵安定性を著しく低下させ危険である。従つて、従来技術では接着剤にレドックス触媒の還元成分を加えたものを使用直前に過酸化物と接触させるのが一般的である。過酸化物を、ジオクチルフクレートなどの可塑剤に溶解したものをを用いる例は米国特許第 2,894,932 号、米国特許第 2,981,650 号、米国特許第 3,321,351 号、米国特許第 3,333,025 号に例示されており、又特開昭 49-47425 に示される如く、ガラス状有機ポリマーと開始触媒及び溶媒による組成物を下地被覆として用いる例

4

がある。

エチレン式不飽和化合物を含む組成物にレドックス触媒系の過酸化成分を加える例は米国特許第 3,321,351 号にベンゾイルパーオキサイドを加えたメチルメタクリレート組成物として示されている。

しかし、これらの組成物は貯蔵に対し、不安定で実用的でない。(特開昭 49-47425)

又前記米国特許第 3,725,504 号及び米国特許第 3,832,274 号の発明の場合の如くメタクリル酸を 5%~20% の大量用いる事は金属腐蝕を生じる欠点を有する。メタクリル酸は金属面に付着あるいは発生蒸気によつて腐蝕を生じ易く、特に電気機器に屢々用いられる銅材料を腐蝕させ、銅線等の断線に連り重大な欠陥を生じる恐れがある。特開昭 49-97051 には不飽和有機酸が存在すると接着後の酷しい周囲条件に曝された場合急速な劣化を生じる事を示唆している。更に接着剤取扱上については、手足等皮膚に付着した場合にはカブレ等の障害を生じ易く接着作業上メタクリル酸の存在は好ましいものではない。

本発明は前述した公知技術の種々の欠点を改良し衝撃強度が著しく高く、金属腐蝕の少く、嫌気性でなく、被着材の範囲が広く、硬化ムラの少く、接着作業環境に好適な、しかも取扱い可能な強度発現に至る時間が数分ないしは数 10 分と短い接着剤を提供するものである。

即ち、従来嫌気性を示すモノマーとして知られている 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

(2 HEMA) 或いは 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート (2HPMA) を用い嫌気性を強く示さないモノマーであるメタクリル酸アルキルエステル (アルキル基数 1~4) を本発明の範囲内で用いて接着剤組成物としては空気中においても硬化し得る組成物とし、又、接着剤の少くとも一方の組成物に必須成分として、ハイドロパーオキサイドを添加する事により従来技術で知られている嫌気性接着剤と非嫌気性接着剤の欠点を同時に解決すると共に、従来技術によるエラストマーとメタクリル酸エステルや其の他不飽和ビニル化合物とによつて構成される、接着剤では得られない高い衝撃強度と少い硬化ムラを示す接着剤が得られる。嫌気性接着剤の場合には広間隙接着の場合に空気に触れる可能性が高いため接着ミスを生じ易い欠

5

点が高いが、嫌気性でない接着剤においても従来技術において、例えばベンゾイルパーオキシドを下塗剤として用いた場合には、本発明の如く、主剤中にヒドロパーオキシドを添加する場合と異なり広間隙接着の接着範囲が狭いし、又広面積接着の場合には、本発明に比べて著しく硬化ムラを生じ、接着剤としての十分な機能を有しない事がある。

本発明の接着剤組成物の場合、触媒系組成物と還元系組成物との比が大巾に変つた場合においても硬化を生じ、簡単な混合操作でも硬化するために、必要な接着塗布機の設計に大きな余裕と利点を与える事が出来る。

又、驚くべき事にはヒドロパーオキシドを主剤中に添加する事により従来技術であるベンゾイルパーオキシドを下塗に用いた場合と異なり明らかに異なる高い衝撃強度を示す。

即ち、本発明は、

- A) ブタジエンとアクリロニトリルとの共重合エラストマー、及び又はブタジエンとアクリロニトリル及び5%以下の官能性モノマーとの共重合エラストマー、ブタジエンとアクリロニトリル、スチレン及びメタアクリル酸エステル的一种以上とのモノマーからなるグラフト共重合体からなる群から選ばれたポリマー又はエラストマー5~30重量%、
- B) 2ヒドロキシエチルメタクリレート、及び、又は2ヒドロキシプロピルメタクリレートを不飽和二重結合を含む化合物の全量に対して30~80重量%、
- C) 炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを不飽和二重結合を含む化合物の全量に対して20~70重量%及び
- D) ヒドロパーオキシドを使用する不飽和二重結合を含む化合物の全量に対して0.1~10重量%

を必須成分として含み、必要であればパラフィンワックスを加え、上記重合開始剤の還元成分の存在下で室温で空気に接触している部分を含めて硬化する速硬性アクリル系接着剤組成物に存する。

さらに具体的に説明すれば、本発明の接着剤組成物は下記の各必須成分からなる。

- A) 使用するエラストマーはブタジエンとアクリロニトリル(AN)との共重合エラストマー、

6

及び又は、ブタジエンとAN及び5%以下の官能性モノマーを混合することによつて改善された共重合エラストマーであり、官能性モノマーとしてはメタクリル酸アクリル酸、無水マレイン酸、イタマン酸等があげられる。

ブタジエンホモポリマー及びブタジエンとスチレン(ST)との共重合エラストマー等は本発明の不飽和二重結合を含む化合物の組成内では、溶解性或は溶解後の粘度安定性などで好ましくないので除かれる。

又、エラストマーとしてポリクロロブレンを用いた場合、それと本発明に用いられる不飽和二重結合を含む化合物及びヒドロパーオキシドと共存させると、その組成物の貯蔵安定性が著しく悪く、常温において数日間で硬化するので好ましくない。

又使用されるグラフト共重合体としては、ブタジエンを必須成分として含むAN, ST, メタクリル酸エステル的一种以上のモノマーからなるグラフト重合体であつて、ブタジエンホモポリマー或はブタジエンとAN, ST, メタクリル酸エステルのうち的一种以上との共重合エラストマーをAN, ST, メタクリル酸エステル的一种以上のモノマーによりグラフトした共重合体である。本発明に用いられる代表的なグラフト共重合体としてはブタジエン、AN及びSTから製造されるABSグラフト物と、ブタジエン、AN, ST及びメタクリル酸エステルから製造されるMBS又はBASグラフト物がある。ABS, MBS又はMBASグラフト物のいずれも本発明の目的である衝撃及び剝離強度を向上せしめ、更に接着剤として好ましい取扱粘度にするための増粘効果があり、そしてグラフト物を用いた場合はエラストマーを用いた場合と異なり構造粘性(チクソトロピー)を強く示し、これは接着作業時における糸曳き現象を少なくするので作業能率が向上する。しかしABSグラフト物を使用する場合は組成物を貯蔵中数日間で層分離を生じ、ゲル状になる場合がある。貯蔵中層分離及びゲル化を防ぐためには、ABSグラフト物のほかにエラストマーを併用すると効果があり、貯蔵中組成物の粘度を一定に保つことができ、層分離及びゲル化がおきにくい。又、ABSグラフト物の場合は、重合開始剤との共存下では貯蔵中反応が生起し、粘度上昇を起す

7

場合があるので重合禁止剤や酸化防止剤を加えることが好ましい。MBS又はMBASグラフト物を用いた場合は、ABSグラフト物の場合のように貯蔵中に層分離及びゲル化を生じることなく、貯蔵中組成物の粘度は安定で、そして米曳き性も少ないので好ましい。

以上のエラストマー及びグラフト共重合体は使用する原料に完全に溶解する必要はないが、微視的に見て十分分散している事が必要である。

以上のエラストマー及び或はグラフト共重合体は、接着剤組成物に対して5～30重量%使用される。使用目的によつて異なるが、好ましい添加量は10～25%である。

5重量%以下の場合には低粘度になり得られる接着硬化物はガラス状となり好ましい接着剤として要求される高い衝撃或は剝離強度を示さない。又、30重量%以上の場合得られる接着剤組成物の粘度は著しく高く、溶解或は分散操作上困難であるし、組成物の接着作業上及び両組成物の混合にも不利である。

B) 水酸基含有メタクリル酸エステルとしては、2 HEMA及び或は2 HPMAを使用する。これらの液状モノマーは、嫌気性を示すモノマーとして知られている。

使用する2 HEMA及び又は2 HPMAの量は、組成物に使用される不飽和二重結合を有する化合物の全量に対して、80～30重量%の範囲で使用される。80重量%より多い場合には、空気中においては硬化しないため本発明の目的の1つを満足しないし、30重量%より少ない場合には硬化速度が小さく実用的ではない。又2 HEMA及び又は2 HPMAの量は多くなるに従い硬化速度は大きくなる。

C) 使用される炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸モノアルキルエステルは接着剤組成物に含まれる不飽和二重結合を含む化合物の全量に対して20～70重量%の範囲である。70重量%より多い場合は本発明の目的である硬化速度が小さく実用的でないし、又接着作業時の異臭が強く環境衛生上好ましくない。

20重量%より少ない場合には、空気中における硬化が不十分となり好ましくない。

空気中における硬化をさらに完全にするために、パラフィンワックスを加えてもよい。使用さ

8

れるパラフィンワックスの融点は40～100℃、好ましくは40～80℃のものが適している。使用量としては、接着剤組成物全体に対して、

0.01～2重量%であり、0.01%以下の場合空気との接触面の硬化が遅く、2%を越える場合は接着強度が低下する恐れがある。メタクリル酸アルキルエステルの使用量が少い場合には、パラフィンワックスを加えるのが好ましい。パラフィンワックスを加えない場合には、空気に接しているハミ出し部分の硬化に1～2日を要する場合がある。

本発明に使用する、B)及びC)にて使用されるモノマー以外に、B)及びC)の本発明の範囲内の量において、他の不飽和二重結合を有する化合物を使用する事が出来る。

一般に使用される不飽和二重結合を有する化合物としては(メタ)アクリル酸エステルとして、アクリル酸メチル、エチル、ブチル、イソブチル、2エチルヘキシル各エステル、メタクリル酸2エチルヘキシル、シクロヘキシル、ラウリル各エステル、メタクリル酸、アクリル酸、グリシジルメタクリレート、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、テトラエチレン、グリコール等或は、酢酸ビニル、スチレン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられるが、これらに限定されない。

D) 使用されるヒドロパーオキサイドはターシヤリブチル、ピネン、パラメンタン、ジイソプロピル、キュメン、ジイソプロピルベンゼン、各ヒドロパーオキサイドが代表例として挙げられる。ヒドロパーオキサイドと異なる有機過酸化物を用いる事は可能であるが、接着硬化後の衝撃強度の大きい事及び硬化ムラが少い事のため、ヒドロパーオキサイドがすぐれているためヒドロパーオキサイドを必須成分として用いる。使用量は、接着剤組成物の不飽和二重結合を有する化合物の総量に対して0.1～10重量%であり、0.1未満の場合には硬化が不十分で接着強度が低く、10%を越える場合は貯蔵安定性が低下する。接着剤の貯蔵安定性を向上させるためには組成物の中に、重合禁止剤を少量添加する事が一般に行われている。

これらの禁止剤としては、ヒドロキノン、カテコール、メチルヒドロキノン、ヒドロキノ

ンモノメチルエーテル、P-ベンゾキノ、ピクリン酸フェノチアジン、A-ブチルカテコール、2ブチル-4-ヒドロキシアニソール、26ジターシャリーブチル-P-クレゾール等の通常よく知られている重合禁止剤を用いる事が可能である。5 これら重合禁止剤の量は、不飽和二重結合を含む化合物の総量に対し0.001~3%、好ましくは0.01~1%が適当である。濃度が低い場合は貯蔵安定性が悪くなり、濃度が高過ぎる場合は接着強度が低下する。

不飽和ビニル化合物に有機過酸化物を添加すると、貯蔵安定性が著しく悪い事が知られているが、本発明の接着剤組成物の場合、ハイドロパーオキサイドを相当量添加しているにも拘らず、極めて安定であつて、重合禁止剤としてハイドロキノンを0.05%添加した結果、23℃においては6ヶ月以上大きな粘度上昇を示さないで安定であつた。

本発明の場合、ハイドロパーオキサイドの分解を促進し、ラジカル発生を容易ならしむるため、レドックス触媒の還元剤を硬化促進剤として接着20直前に過酸化物を含む組成物と接触せしめて硬化させる。

本発明の場合、硬化促進剤は、

イ) 促進剤を、そのまま、或はアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸25エチル、酢酸ブチル、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等の各種溶媒、或は可塑剤に溶解し使用前に下塗り剤として塗布して使用する。

ロ) 硬化促進剤を不飽和二重結合を有する液状モノマーに、予め溶解せしめたものを過酸化物を含有した、本発明組成物と接触せしめて硬化させる、いずれの方法も可能である。

ロ)の方法の場合、有機過酸化物を含有した組成物と還元剤を含有した組成物全体が、本発明の範囲内である成分量であればよい。従つて、この場合酸化系組成物と還元系組成物の各組成物中の成分の選択は極めて自由であり、両者間で異なる粘度、異なる組成比、異なる成分を含有する事が可能であり、被着材種類により適する接着剤を作製する事が出来る、応用範囲の広いものである。

又溶媒を含まないため、促進剤を塗布后乾燥する等の工程上の不利がなく、溶媒による環境汚染

を防ぎ、又、溶媒を使用する無駄を省く事が出来、好ましいものである。

使用される還元剤の種類としては、ナフテン酸コバルト等の金属石ケン、ジエチル-P-トリイジン、ジイソプロパノール-P-トリイジン、或はチオ尿素、アセチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、メルカプトベンゾイミタゾール等のチオアミド化合物が挙げられる。チオアミド化合物が硬化の早い点で好ましいが、

10 これらには限定されない。

以下実施例により本発明を説明するが、明細書中の部又は%はいずれも重量基準で示す。

#### 実施例-1

本発明では、本発明の代表例として、2HEMA15の量とメチルメタクリレート(MMA)の量とを種々変更した接着剤組成物を作製し、レドックス触媒の還元剤を下塗り剤として用いた場合の硬化速度を示した。

接着剤組成物の製造は、1ℓのガラスフラスコ中にMMA、2HEMA及びニトリルゴムを所定量加えて、30℃、30時間攪拌して均一なやや不透明な溶液を作製し、更に触媒、添加剤等を加えて、更に30分攪拌して調製した。

第1表 接着剤組成物配合表

試料No	MMA (重量部)	2HEMA (重量部)	MMA / 2HEMA
a	68.0	17.0	80/20
b	59.5	25.5	70/30
c	51.0	34.0	60/40
d	42.5	42.5	50/50
e	34.0	51.0	40/60
f	25.5	59.5	30/70
g	17.0	68.0	20/80
h	8.5	76.5	10/90

共通条件 プタジエン-ニトリルゴム(商品名ハイカー1042):15部 パラフィン:0.3部 キュメンハイドロパーオキサイド:8部

又、レドックス触媒の還元剤組成物として、エタノール100部にテトラメチレンチオウレア12部を溶解した溶液(P-2)を作製した。

接着剤の硬化速度の測定は、サンドブラスト処理した冷間左延鋼板上に、先づP-2を塗布し、5分間室温(21℃, 55%RH)で乾燥后、接

## 11

着剤組成物を約1mm厚に塗布した後、指触でベタツキを失い急速に硬化が開始されるに至る迄の時間を測定し、硬化時間とした。結果は次の通りであつた。

第2表 接着剤硬化時間

試料No	a	b	d	f	g	h
固着時間(分)	30	20	15	5	20	硬化せず

第2表からMMAの量が80重量%に達すると硬化は極めて遅くなり、本発明の目的を達しない、又、2HEMAの量が90重量%の場合には、もはや空気に接触している状態では硬化しない事を示している。

## 実施例-2

実施例-1と同様な方法でレドックス触媒の還元剤組成物を第3表に従い、主剤と同様な組成物を作製し、レドックス触媒の酸化系、還元系共に\*

## 12

\*硬化し得る組成物として、混合硬化する場合の速度を測定した。

第3表 還元系組成物

試料No	MMA (重量部)	2 HEMA (重量部)	MMA / 2HEMA (重量比)
a'	68.0	17.5	80 / 20
b'	59.5	25.5	70 / 30
c'	51.0	34.0	60 / 40
d'	42.5	42.5	50 / 50
e'	34.0	51.0	40 / 60
f'	25.5	59.5	30 / 70
g'	17.0	68.5	20 / 80
h'	8.5	76.5	10 / 90
共通条件	ブタジエンニトリルゴム(Hycar 1042): 15部 パラフィン: 0.3部 エチレンチオウレア: 2部		

第4表 二液主剤型硬化速度

試料組合せ	a / a'	b / b'	c / c'	d / d'	e / e'	f / f'	g / g'	h / h'
固着時間(分)	30分以上	20	15	10	8	5	15	硬化せず

以上の結果、実施例-1と同様、レドックス触媒の酸化系還元系共不飽和二重結合を有する組成物の場合も、本発明範囲内ですぐれた硬化性を示す事が判る。

## 実施例-3

実施例-1、及び実施例-2にて使用した試料を用い、サンドブラスト処理した冷間圧延鋼、大きさ100×25×1.6mmの鋼板二枚を面積25×20mmの部分に接着剤を塗布し、接着后、上記鋼板を手で動かし、鋼板が動かなくなる迄の時間を固着時間として測定した結果を第5表に示した。

第5表 鋼片接着固着時間(20℃)

試料	固着時間 (分)	試料	固着時間 (分)
a / a'	30以上	a / p-2	30以上
b / b'	15	b / "	17
c / c'	8	d / "	7
d / d'	6	f / "	4
e / e'	5	g / "	3
f / f'	4		
g / g'	3		

空気に接している状態の場合と異なり鋼板の接着の場合硬化が始まる迄の時間は短かく、接着剤

の作業性の向上に、本発明の範囲がすぐれている事を示している。嫌気性を示す2HEMAの量が増大するに従い固着に要する時間は短くなっている。

## 25 実施例-4

実施例-1の場合と同様な方法で調製した接着剤組成物を、第6表に示した。

第6表

試料No	NBR(Hycar 1072) (重量部)	MMA (重量部)	2 HEMA (重量部)
1	13.8	43.1	43.1
2	13.8	25.8	60.4
3	16.4	41.8	41.8
4	16.4	25.1	58.5
共通条件	パラフィン: 0.3部 CHP: 8部		

被着剤として、サンドブラストを行つた鋼板、及び鋼片を用い、実施例-1で用いた還元剤組成物(P-2)を塗布后、常温20℃、50%RHで5分間乾燥后、第6表の接着剤組成物を0.1mm厚塗布し、鋼板及び鋼片同志を接着し、所定時間放置后JIS(ASTM)に従い引張剪断強度(引張速度10mm/分)、Izod衝撃強度及び

13

14

T型剝離強度（引張速度 50 mm/分）を測定した。

試料 No.	還元剤	第 7 表		接 着 強 度	
		引張剪断強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )		剝離強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	
		10分	24hrs	24hrs	24hrs
No. 1	P-2	45	250	14	7.5
" 2	"	110	271	15	8.8
" 3	"	60	265	20	10.5
" 4	"	115	270	21	11.3

本発明の組成物は硬化速度が早く、しかも極め 10%グラフト共重合体を用いた場合の接着挙動及び物性が高い衝撃強度、剝離強度を併有したすぐれた接着物性を示す。接着剤組成物は、実施例-1と同様に調製した。

実施例-5

接着物性の測定は、実施例-4と同様に行つた。

NBRの代りにブタジエンスチレン-A N、\*

試 料 No.	第 8 表			
	5	6	7	8
ABSグラフト物	18	18	22	22
MMA	41	24.6	39.0	23.4
HEMA	41	57.4	39.0	54.6
キュメンハイドロパーオキサイド (CHP)	8	8	8	8
引張剪断強度 (Kg/cm <sup>2</sup> ) 10分	21	45	38	70
24hrs	312	320	280	285
衝撃強度 (Kg/cm <sup>2</sup> ) 24hrs	12.2	16.5	15.5	18.0
剝離強度 (Kg/25mm) 24hrs	5.0	5.0	9.5	9.8

共通条件 還元剤組成物 P-2 ABSグラフト物は電気化学社製造過程で出来るグラフト粉体

NBRの代りにMBASグラフト物を使用した 30\*  
場合もすぐれた硬化速度と高い接着物性を示す。

実施例-6

本例の場合、NBRの代りにブタジエンスチレン-MMA-AN (MBAS) 共重合体 (電気化学社BL-20) を用いて、還元系組成物を下記 35  
の処方に従い作製し、酸化系組成物と組合せて接着した場合の接着強度を示す。

試料No.	第 9 表		
	MBAS (部)	MMA 部	HEMA 部
9	18	41.0	41.0
10	18	24.6	57.4
11	22	39.0	39.0
12	22	23.4	54.6
共通条件	パラフィン: 0.5部 ウレア: 2部		

第 10 表

接着剤組成物組合せ、試料No.	No. 5 / No. 9	No. 6 / No. 10	No. 7 / No. 11	No. 8 / No. 12
引張剪断強度 (Kg/cm <sup>2</sup> ) 10分	40	53	32	62
24hrs	295	270	290	275

## 15

接着剤組成物組合せ、試料No. 5 / No. 9  
 衝撃強度 (Kg cm/cm) 24 hrs 12.5  
 剝離強度 (Kg / 25mm) 24 hrs 6.3

NBRの代りにABSグラフト物、MBASグラフト物を使用した場合も、すぐれた硬化速度及び高い接着強度を示す。

試料No. 9, 10, 11及び12を10℃において貯蔵したところ、2ヶ月経過後も層分離せず、寒天状のゲルも生成しなかつた。又30℃で2ヶ月貯蔵しても増粘しなかつた。

実施例-7

本例においては、使用する有機過酸化物の種類を検討した結果を示す。接着組成物の製造方法は実施例-1と同様に行ない、NBR (Hycar 1072) : 16.4部、MMA 25.1部、2 HEMA 58.5部、組成の粘稠液を製造したものに各種の有機過酸化物を混合して調製し、還元剤組成物として、P-2を使用して接着硬化の速さを測定した。

## 第 11 表

有機過酸化物種類	量	引張剪断 (Kg/cm)	
		強度 10分	強度 24 hrs
C H P	8部	129	299
	5	115	305
ジイソプロピルペ ンゼンハイドロパ ーオキシド	8	10	165
パラメンタンハイ ドロパーオキシド	8	18	183
ベンゾイルパーオ キシド (BPO)	8	硬化せず	硬化せず
ジターシャルプチ ルパーオキシド	8	"	"
ジクミルパーオキ サイド	8	"	86
メチルエチルケト ンパーオキシド	8	"	12

## 16

接着剤組成物組合せ、試料No. 6 / No. 10    No. 7 / No. 11    No. 8 / No. 12  
 衝撃強度 16.3    13.0    20.0  
 剝離強度 6.5    7.2    9.0

本発明のハイドロパーオキシドは、硬化速度が他のパーオキシドに比し大きく、又24hrs後の強度も大きい。

実施例-8

10 本例の場合、本発明のレドックス触媒の組合せと従来技術に示されている触媒の組合せを比較して、ハイドロパーオキシドの利点を示す。

接着剤組成物として本発明の例として、実施例-4、試料No. 4を用い、比較例として試料No. 4のエラストマー、不飽和ビニルの同一組成物にジメチルPトルイジン1部を加えて調製した、比較試料No. 1を用いた。

## 第 12 表

接着組成物	No. 4	比較試料 No. 1
レドックス対象液	P-2	BPO / 塩化メチレン溶液 (10重量%)
引張剪断強度 (Kg/cm) 10分	129	120
24 hrs	299	301
25 衝撃強度 (Kg cm/cm) 24 hrs	23	4
剝離強度 (Kg / 25mm) 24 hrs	10	1

ベンゾイルパーオキシドを本発明の組成物に30 用い、レドックス触媒の還元剤として公知である。ジメチル-Pトルイジンを用いた場合、本発明のハイドロパーオキシド-テトラメチルチオウレアの場合と硬化速度は同等とする事が出来るが、接着剤に必要な衝撃強度、剝離強度で著しく劣つ35 ている。

## 実施例-9

本例の場合、2 HPMAを用いた場合の硬化速度を示す。硬化速度の判定は、実施例-1と同様にして行つた。主剤組成を第13表、結果を第40 14表に示した。



17

18

第 13 表

試料 No	MMA (重量部)	2 HPMA (重量部)	MMA 2 HPMA	CHP (重量部)	エチレン チオウレア (重量部)
i	42.5	42.5	50/50	8	—
j	25.5	59.5	30/70	8	—
i'	42.5	42.5	50/50	—	2
j'	25.5	59.5	30/70	—	2

共通条件：ブタジエン-ニトリルゴム：15部      パラフィン：0.3部

第 14 表

10\*実施例-10

接着剤組合せ	硬化速度(分)	本例の場合、メタクリル酸エステルの種類を検討した結果を示す。硬化速度の判定は、実施例-
No. i / No. i'	20	1と同様にして行つた。
No. j / No. j'	30	

第 15 表

試料No.	メタクリル酸 種類	アルキルエステル 重量部	2 HEMA 重量部	CHP 重量部	エチレン チオウレア重量部
l	M M A	25.5	59.5	8	—
m	E M A	"	"	"	
n	B M A	"	"	"	
l'	M M A	25.5	59.5	—	2
m'	E M A	"	"	—	"
n'	B M A	"	"	—	"

共通条件      ブタジエン-ニトリルゴム：15部      パラフィン：0.3部

第 16 表

接着剤組合せ	硬化速度(分)
No. l / No. l'	5
m / m'	10
n / n'	30

メタクリル酸アルキルエステルのうち、アルキル基の炭素数が4以上の化合物、例えば2-エチルヘキシル、ラウリル、トリデシル、ステアシル等の場合には、第15表と同様な配合では、いずれも硬化せず、空気に接している状態では著しく硬化速度が小さい事を示している。

実施例-11

第17表に示す組成物を準備し、組成物A-1とB-1、組成物A-2とB-2を混合し、鉄材面に塗布し接着させた場合、20℃の室温における所定時間毎の剪断強度を第18表に示した。

本発明の組成物であるA-2とB-2を混合した場合は、本発明以外の組成物であるA-1とB-1を混合した場合に比較して短時間で強い剪断強度を示す。

25

第 17 表 組成表

	A-1	A-2	A-3	A-4
ブタジエンニトリルゴム (ハイカー1072)	300	300	300	300
MMA	700	490	700	490
2 HEMA	0	210	0	210
CHP	10	10	0	0
ナフテン酸コバルト	0	0	10	10

35

第 18 表 接着強度(剪断強度)の経時変化

組合せ 時間	A-1/B-1	A-2/B-2
10分	0 K <sub>g</sub> /cm <sup>2</sup>	0 K <sub>g</sub> /cm <sup>2</sup>
15分	20 "	30 "
30分	50 "	100 "
1時間	80 "	150 "
3時間	120 "	205 "
24時間	200 "	240 "